

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

REC'D 03 SEP 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 31 675.2  
**Anmeldetag:** 14. Juli 2003  
**Anmelder/Inhaber:** BAYER CropScience AG,  
40789 Monheim/DE  
**Bezeichnung:** Hetarylsubstituierte Pyrazolidindion-Derivate  
**IPC:** C 07 D, A 01 N

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 29. April 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Agurks

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

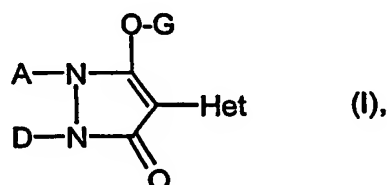
BEST AVAILABLE COPY

**Hetarylsubstituierte Pyrazolidindion-Derivate**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue hetarylsubstituierte Pyrazolidindion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide.

Es ist bekannt, dass bestimmte substituierte 4-Aryl-pyrazolidin-3,4-dione akarizide, insektizide und herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. WO 92/16510, EP-A 508 126, WO 96/11574, WO 96/21652, WO 99/47525, WO 01/17351, WO 01/17352, WO 01/17353, WO 01/17972, WO 01/17973, WO 03/028466).

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I) gefunden



in welcher

Het für jeweils gegebenenfalls substituiertes Thiazolyl (A), Oxazolyl (B) oder Pyrazolyl (C) steht,

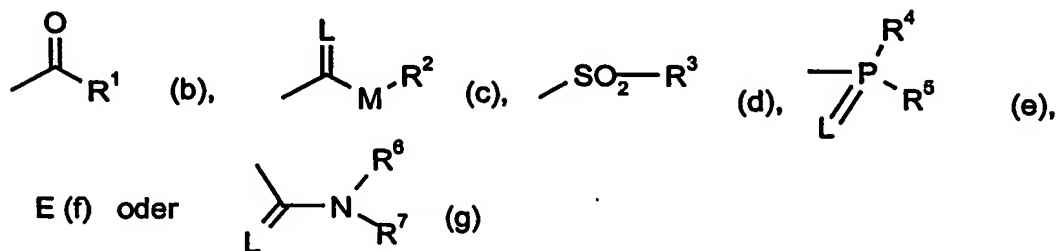
A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxyalkyl steht,

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A, D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

5

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppe



10

steht,

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

15

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20

R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

25

**R<sup>2</sup>** für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

5 **R<sup>3</sup>** für Alkyl, Halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

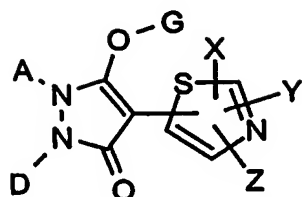
**R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>** unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

10  
15 **R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>** unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

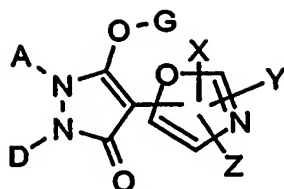
20 Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als Regioisomere, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie  
25 diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

30 Unter Einbeziehung der Bedeutungen (A) bis (C) der Gruppe Het ergeben sich folgende allgemeine Strukturen (I-A) bis (I-C):

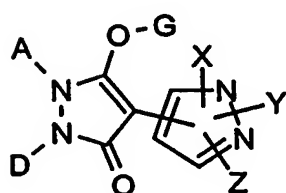




(I-A),



(I-B),



(I-C),

worin

5

A, D und G die oben angegebene Bedeutung haben und

X für Alkyl, Halogen, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,

10

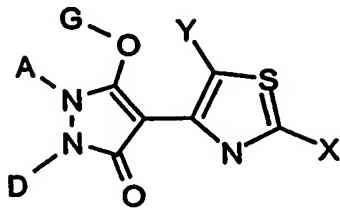
Y für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen steht,

Z für Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyloxy, Heterarylalkyloxy oder Cycloalkyl steht.

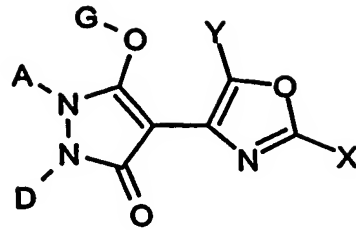
15

Unter Einbeziehung der allgemeinen Strukturen (I-A) bis (I-C) und unter Berücksichtigung der möglichen Verknüpfungspositionen am Pyrazolylrest ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-4):

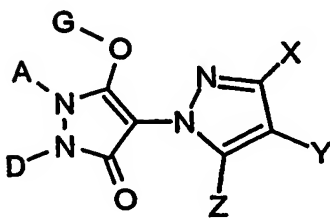
- 5 -



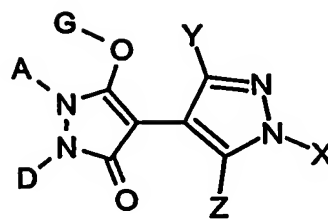
(I-1)



(I-2)



(I-3)



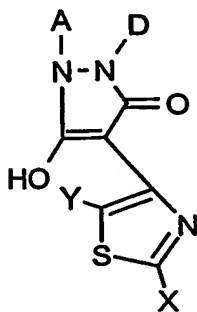
(I-4)

5 worin

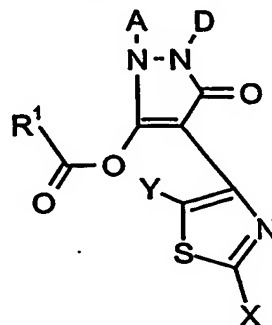
A, D, G, X, Y und Z die oben genannte Bedeutung haben.

10 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn Het für die Gruppe (A) steht,

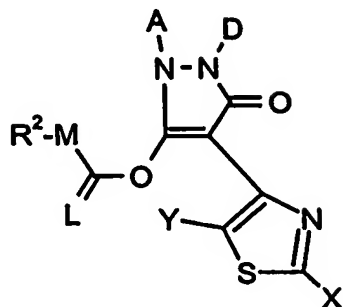
(I-1-a):



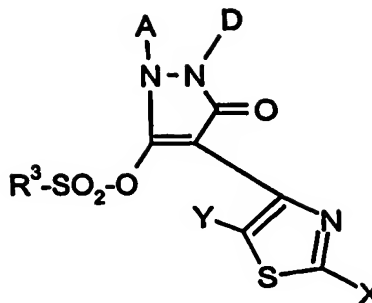
(I-1-b):



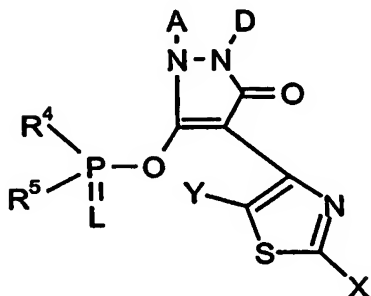
(I-1-c):



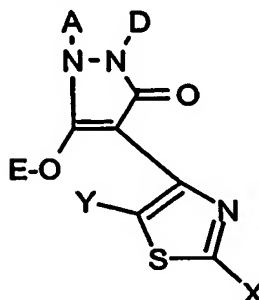
(I-1-d):



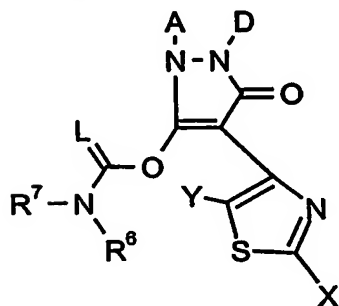
(I-1-e):



(I-1-f):



(I-1-g):



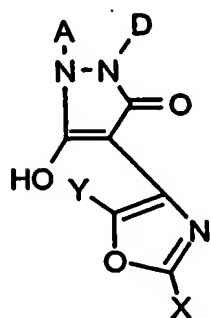
worin

A, D, E, L, M, X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

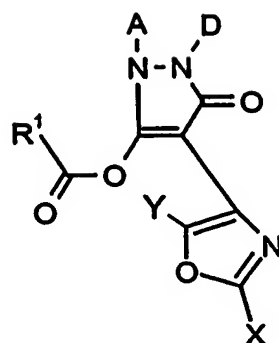
5

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn Het für die Gruppe (B) steht,

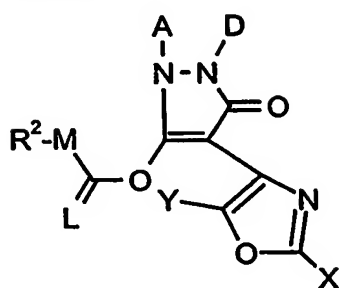
(I-2-a):



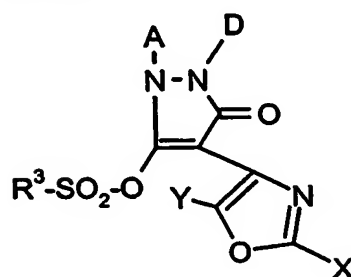
(I-2-b):



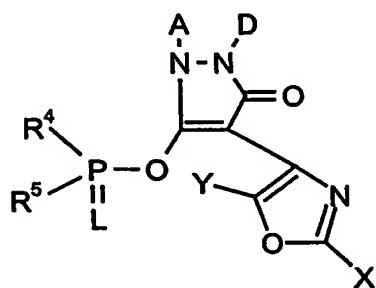
(I-2-c):



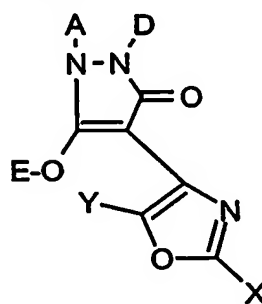
(I-2-d):



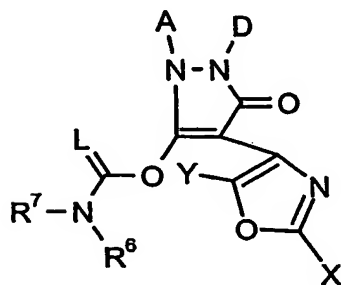
(I-2-e):



(I-2-f):



(I-2-g):

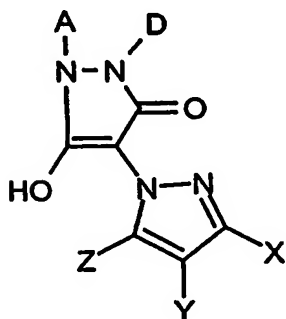


worin

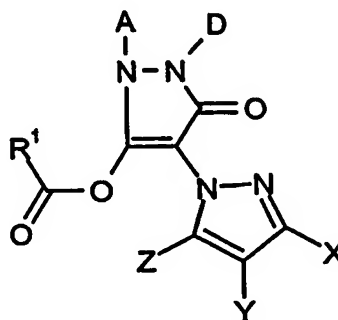
A, D, E, L, M, X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

- 5 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn Het für die Gruppe (C) steht,

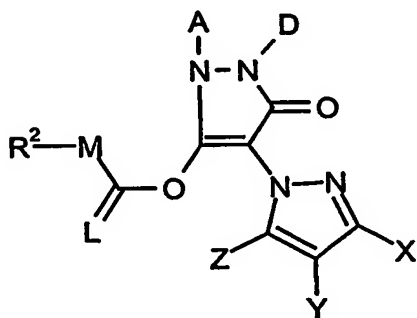
(I-3-a):



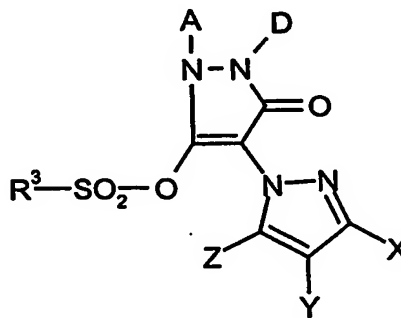
(I-3-b):



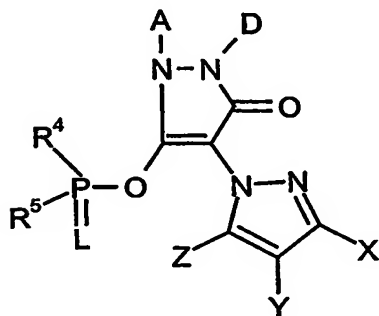
(I-3-c):



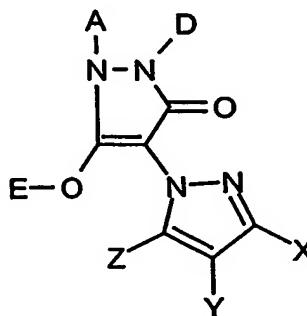
(I-3-d):



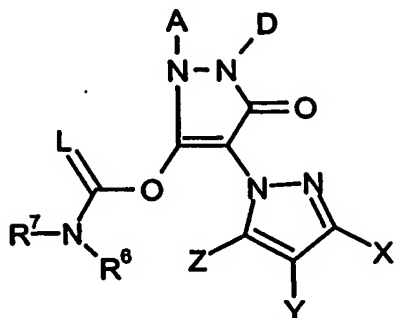
(I-3-e):



(I-3-f):



(I-3-g):



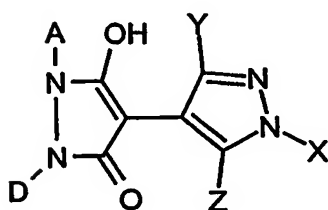
worin

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

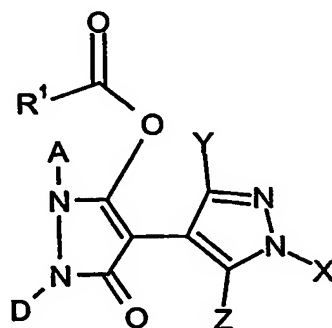
5

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-a) bis (I-4-g), wenn Het für die Gruppe (C) steht,

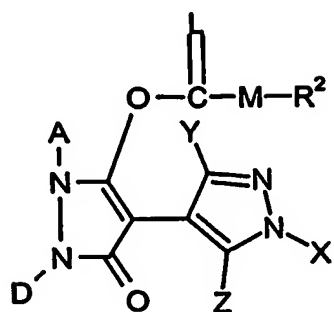
(I-4-a):



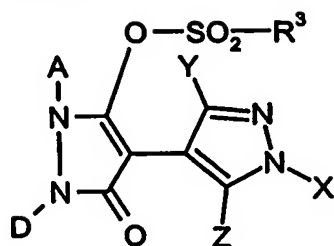
(I-4-b):



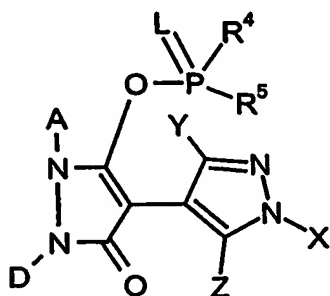
(I-4-c):



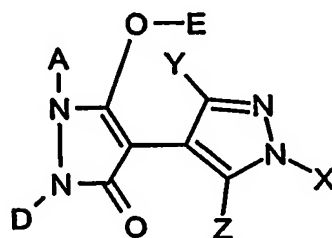
(I-4-d):



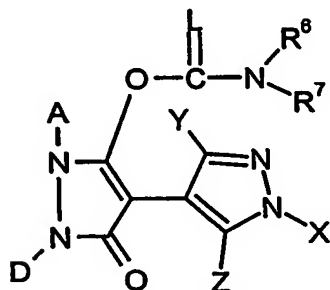
(I-4-e):



(I-4-f):



(I-4-g):



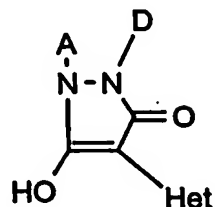
worin

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebene Bedeutung haben.

5

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

- (A) Man erhält substituierte 3-Hetaryl-pyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (I-1-a) bis (I-4-a)



(I-1-a) bis (I-4-a)

5

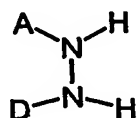
in welcher

A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

10

Verbindungen der Formel (II)



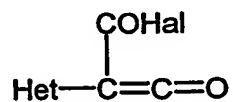
(X)

in welcher

15

A und D die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Verbindungen der Formel (III)



(III)

20

in welcher

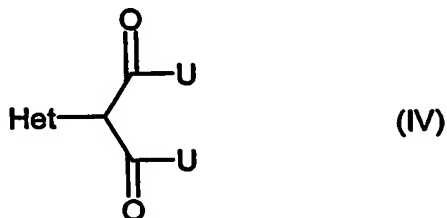
Het die oben angegebene Bedeutung hat,

25



gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt, oder

β) mit Verbindungen der Formel (IV)



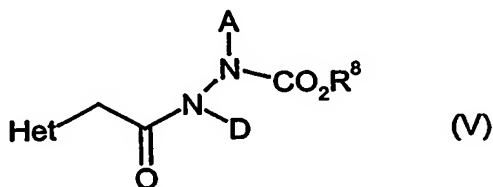
in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

10 und U für  $\text{O-R}^8$  mit  $\text{R}^8 = \text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$  steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt, oder

15 γ) Verbindungen der Formel (V)



20 in welcher

A, D, Het und  $\text{R}^8$  die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt.

Außerdem wurde gefunden

5

- (B) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-4-b), in welchen A, D, R<sup>1</sup> und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

10

- (α) mit Säurehalogeniden der Formel (VI)



in welcher

15

R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

20

oder

- (β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VII)



25

in welcher

R<sup>1</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

- 5 (C) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-4-c), in welchen A, D, R<sup>2</sup>, M und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

10 mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (VIII)



15 in welcher

R<sup>2</sup> und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

- 25 (D) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-4-c), in welchen A, D, R<sup>2</sup>, M und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (IX)



in welcher

M und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt

und

10 (E) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-4-d), in welchen A, D, R<sup>3</sup> und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

15 mit Sulfonsäurechloriden der Formel (X)



in welcher

20

R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

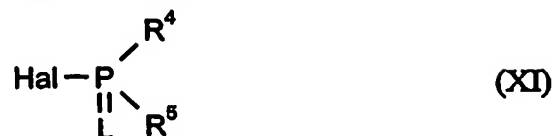
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

25

(F) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-4-e), in welchen A, D, L, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

30

mit Phosphorverbindungen der Formel (XI)



in welcher

5 L, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

15 (G) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-4-f), in welchen A, D, E und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XII) oder (XIII)



20 in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

25

t für die Zahl 1 oder 2 und

$R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

5

(H) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-4-g), in welchen A, D, L,  $R^6$ ,  $R^7$  und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

10

(α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIV)



15

in welcher

$R^6$  und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt oder

(β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XV)



25

in welcher

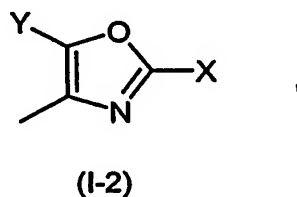
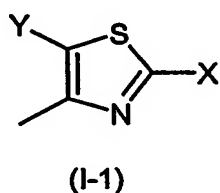
L,  $R^6$  und  $R^7$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt.

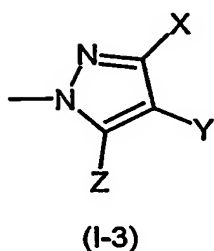
5 Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide und/oder Herbizide aufweisen.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

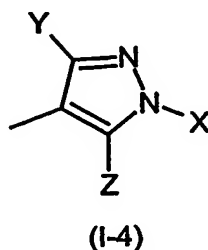
Het steht bevorzugt für



15



oder



20

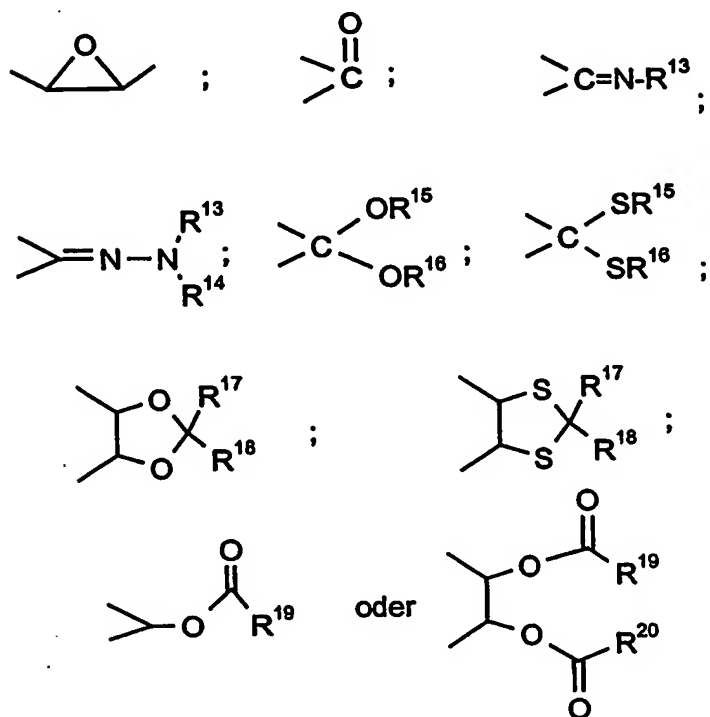
X steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl,

Y steht bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Chlor oder Brom,

- 5      **Z** steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy oder jeweils gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyloxy oder Hetaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyloxy oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl oder Halogen substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl,
- 10      **A** steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl,
- 15      **D** steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylthio-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl), Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder Hetaryl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl) oder
- 20      **A und D** stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkendiyl, worin gegebenenfalls eine Methylen-  
25      gruppe durch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und
- 30      wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:  
Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiylgruppierung,



C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiert ist, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

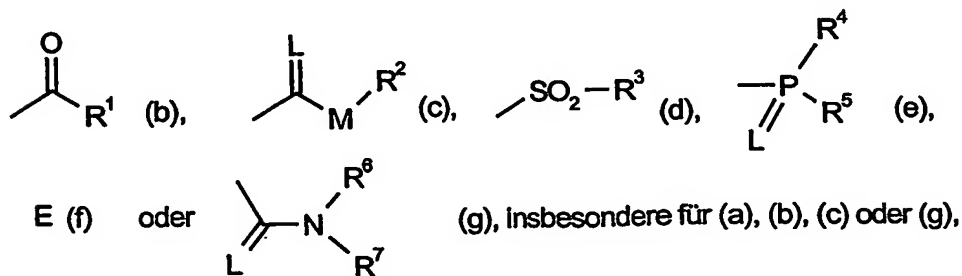


5

enthalten ist,

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

10



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

5 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R<sup>1</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere (bevorzugt nicht mehr als zwei) nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

15 für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

20 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

25 für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl),

für gegebenenfalls durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiertes Phenoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl (beispielsweise Pyridyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Pyrimidyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder Thiazolyloxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl),

- 5      R<sup>2</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl,

10      für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl in welchem gegebenenfalls ein Ringatom durch Sauerstoff ersetzt ist, oder

15      für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- 20      R<sup>3</sup> steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

25      R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> stehen bevorzugt unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-amino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

- 30      R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cyclo-

- alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 5
- 10 R<sup>13</sup> steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder für jeweils gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy substituiertes Cyclopropyl oder Cyclohexyl oder
- R<sup>14</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder
- 15 R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> stehen gemeinsam bevorzugt für C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiy!,
- R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder
- 20 R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> stehen gemeinsam bevorzugt für einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiy!rest, der gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, substituiert ist,
- R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder für gegebenenfalls
- 25 durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder
- R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 30

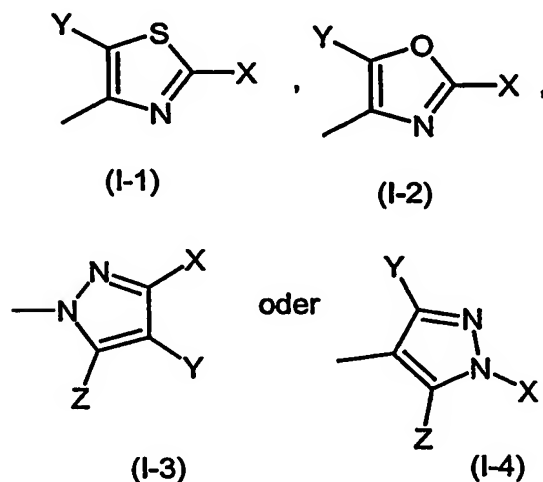
R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino oder Di-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-alkenyl)amino.

5

In den als bevorzugt genannten Restdefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Het steht besonders bevorzugt für

10



X steht besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl,

15

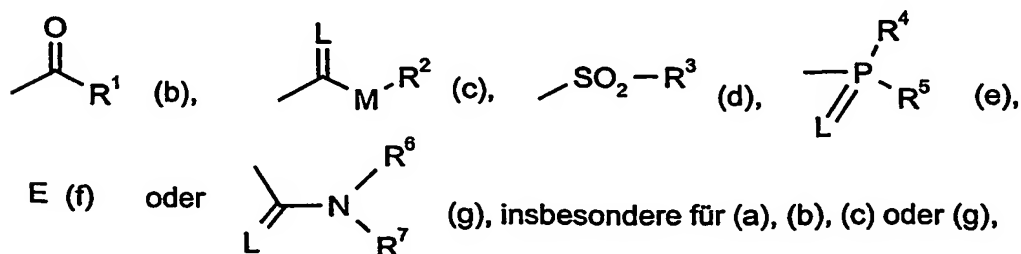
Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, oder im Falle von Het (I-1) und (I-3) auch für Chlor oder Brom,

20

Z steht besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-

Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Benzyloxy oder Hetaryl-methoxy mit 5 bis 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl, Thienyl),

- 5 A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl,
- 10 D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils
- 15 gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder
- 20 A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkandiyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkendiyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy in Frage kommen,
- 25 G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

5 L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

20 für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,

25 für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

30 R<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder

5 für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

10 R<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

15 R<sup>4</sup> steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylthio, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

20 R<sup>5</sup> steht besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylthio,

25 R<sup>6</sup> steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Benzyl,

30

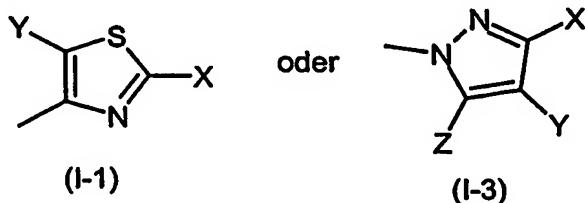


**R<sup>7</sup>** steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, oder

**R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>** stehen besonders bevorzugt zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Ethyl substituierten C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

In den als besonders bevorzugt genannten Restdefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

**Het** steht ganz besonders bevorzugt für



**X** steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluormethyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Trifluormethoxy, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

**Y** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff im Falle von Het (I-3) oder für Methyl, Ethyl, Propyl, Chlor oder Brom im Falle von Het (I-1),

**Z** steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Difluormethoxy oder Trifluorethoxy,

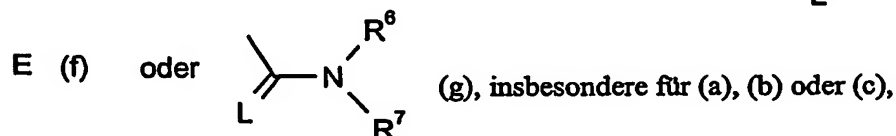
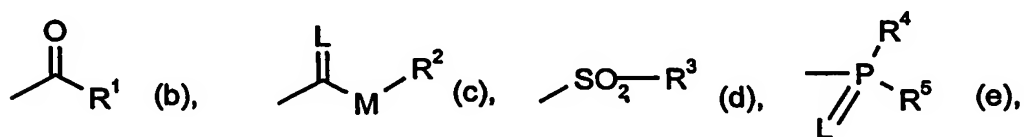
**A** steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, Allyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

oder

A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist,

G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R<sup>1</sup> steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl oder jeweils gegebenen-

falls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

5 für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Thienyl oder Pyridyl,

10

R<sup>2</sup> steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl,

15

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

20

R<sup>3</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro einfach substituiertes Phenyl,

25

R<sup>4</sup> steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy,

30

C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Fluoralkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Fluoralkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,

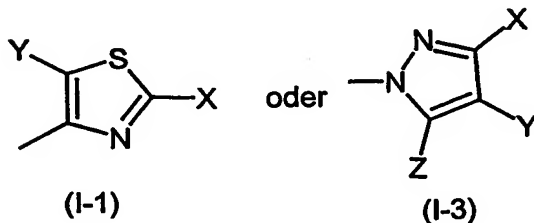
5 R<sup>5</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio,

10 R<sup>6</sup> steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl,

15 R<sup>7</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Allyl oder

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen ganz besonders bevorzugt zusammen für einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

20 Het steht hervorgehoben für



25 X steht hervorgehoben für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

Y steht hervorgehoben für Wasserstoff im Falle von Het (I-3) oder Methyl, Ethyl oder Propyl im Falle von Het (I-1),

5 Z steht hervorgehoben für Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl,

A steht hervorgehoben für Methyl oder Ethyl,

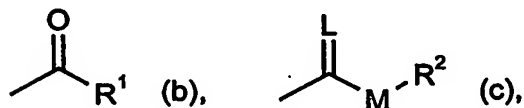
D steht hervorgehoben für Methyl oder Ethyl,

10

A und D stehen hervorgehoben für C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist,

G steht hervorgehoben für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

15



in welchen

20

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff steht,

R<sup>1</sup> steht hervorgehoben für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl, Cyclopropyl oder Cyclohexyl,

25

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl,

5      **R<sup>2</sup>**    steht hervorgehoben für C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-  
C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

10      Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

15      Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

20      Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

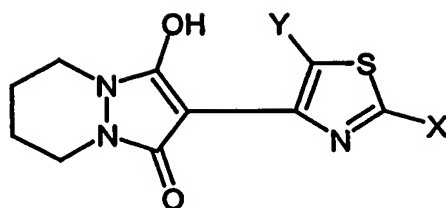
25      Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

30      Erfindungsgemäß hervorgehoben werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als hervorgehoben aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

**Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.**

- 5 Gegebenenfalls substituierte Reste können, sofern nichts anderes angegeben ist, einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.**

**10 Im einzelnen seien beispielsweise außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt.**

**Tabelle 1:**

| Y               | X                          |
|-----------------|----------------------------|
| CH <sub>3</sub> | 4-F-Ph                     |
| CH <sub>3</sub> | 3-F-Ph                     |
| CH <sub>3</sub> | 3,4-F <sub>2</sub> -Ph     |
| CH <sub>3</sub> | 4-Cl-Ph                    |
| CH <sub>3</sub> | 3-Cl-Ph                    |
| CH <sub>3</sub> | 3,4-Cl <sub>2</sub> -Ph    |
| CH <sub>3</sub> | 3-F, 4-Cl-Ph               |
| CH <sub>3</sub> | 4-F, 3-Cl-Ph               |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> -Ph      |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> -Ph      |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> , 3-F-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> , 4-F-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> -3-Cl-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> -4-Cl-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 4-Br-Ph                    |
| CH <sub>3</sub> | 3-Br-Ph                    |

5

**Tabelle 2:**

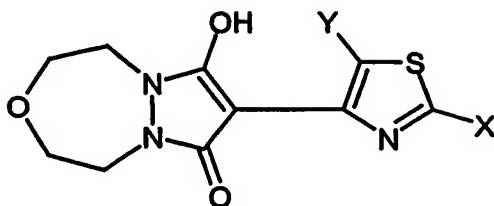
X     wie in Tabelle 1 angegeben

Y =    C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



**Tabelle 3:**

X wie in Tabelle 1 angegeben

Y = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,

5

**Tabelle 4:**

| Y               | X                          |
|-----------------|----------------------------|
| CH <sub>3</sub> | 4-F-Ph                     |
| CH <sub>3</sub> | 3-F-Ph                     |
| CH <sub>3</sub> | 3,4-F <sub>2</sub> -Ph     |
| CH <sub>3</sub> | 4-Cl-Ph                    |
| CH <sub>3</sub> | 3-Cl-Ph                    |
| CH <sub>3</sub> | 3,4-Cl <sub>2</sub> -Ph    |
| CH <sub>3</sub> | 3-F, 4-Cl-Ph               |
| CH <sub>3</sub> | 4-F, 3-Cl-Ph               |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> -Ph      |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> -Ph      |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> , 3-F-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> , 4-F-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> -3-Cl-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> -4-Cl-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 4-Br-Ph                    |
| CH <sub>3</sub> | 3-Br-Ph                    |

**Tabelle 5:**

X wie in Tabelle 4 angegeben

Y = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

5

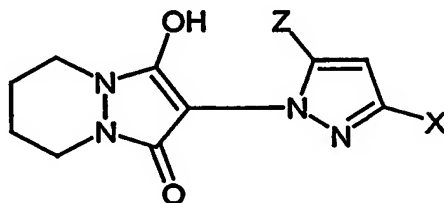
**Tabelle 6:**

X wie in Tabelle 4 angegeben

Y = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Im einzelnen seien außer bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-3-a) genannt.

10

**Tabelle 7:**

15

| Z               | X                          |
|-----------------|----------------------------|
| CH <sub>3</sub> | 4-F-Ph                     |
| CH <sub>3</sub> | 3-F-Ph                     |
| CH <sub>3</sub> | 3,4-F <sub>2</sub> -Ph     |
| CH <sub>3</sub> | 4-Cl-Ph                    |
| CH <sub>3</sub> | 3-Cl-Ph                    |
| CH <sub>3</sub> | 3,4-Cl <sub>2</sub> -Ph    |
| CH <sub>3</sub> | 3-F, 4-Cl-Ph               |
| CH <sub>3</sub> | 4-F, 3-Cl-Ph               |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> -Ph      |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> -Ph      |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> , 3-F-Ph |

| Z               | X                          |
|-----------------|----------------------------|
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> , 4-F-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> -3-Cl-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> -4-Cl-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 4-Br-Ph                    |
| CH <sub>3</sub> | 3-Br-Ph                    |

Tabelle 8:

X wie in Tabelle 7 angegeben

Z = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Tabelle 9:

X wie in Tabelle 7 angegeben

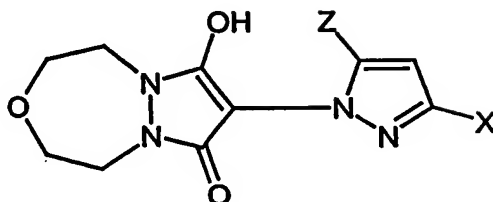
Z = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

Tabelle 10:

| Z               | X                       |
|-----------------|-------------------------|
| CH <sub>3</sub> | 4-F-Ph                  |
| CH <sub>3</sub> | 3-F-Ph                  |
| CH <sub>3</sub> | 3,4-F <sub>2</sub> -Ph  |
| CH <sub>3</sub> | 4-Cl-Ph                 |
| CH <sub>3</sub> | 3-Cl-Ph                 |
| CH <sub>3</sub> | 3,4-Cl <sub>2</sub> -Ph |
| CH <sub>3</sub> | 3-F, 4-Cl-Ph            |
| CH <sub>3</sub> | 4-F, 3-Cl-Ph            |

| Z               | X                          |
|-----------------|----------------------------|
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> -Ph      |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> -Ph      |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> , 3-F-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> , 4-F-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 4-CF <sub>3</sub> -3-Cl-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 3-CF <sub>3</sub> -4-Cl-Ph |
| CH <sub>3</sub> | 4-Br-Ph                    |
| CH <sub>3</sub> | 3-Br-Ph                    |

**Tabelle 11:**

X wie in Tabelle 10 angegeben

Z = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

5

**Tabelle 12:**

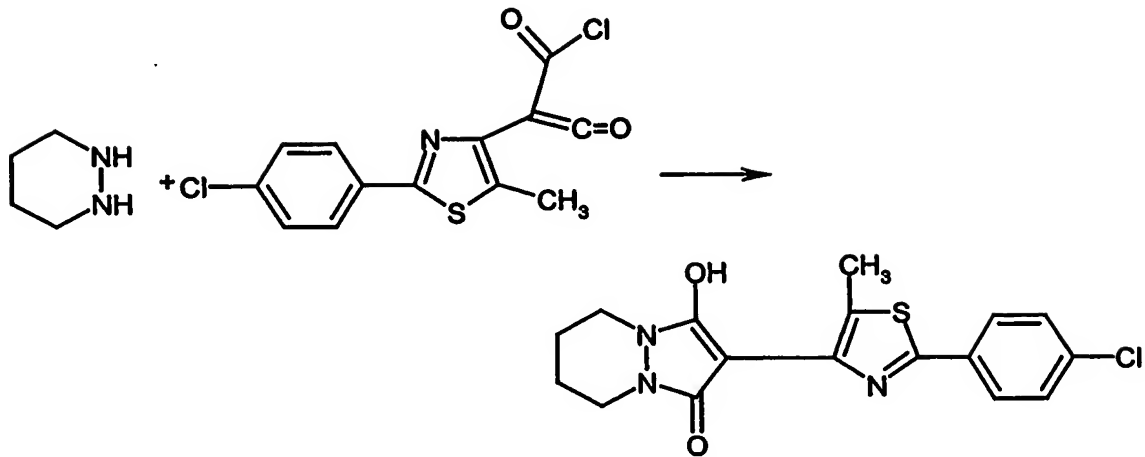
X wie in Tabelle 10 angegeben

Z = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

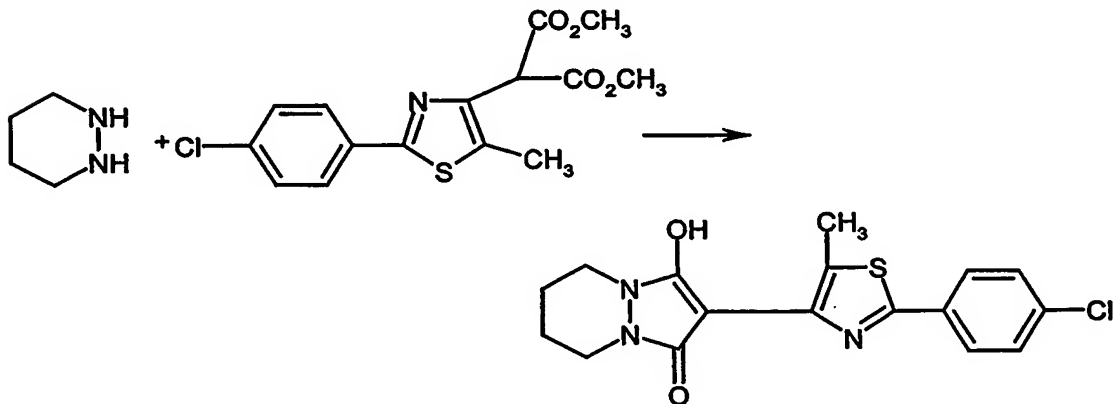
10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A- $\alpha$ ) Hexahydropyridazin und (Chlorcarbonyl)-2-[4-(2-(4-chlorphenyl)-5-methyl)-thiazolyl]-keten als Ausgangsverbindungen, so kann der Reaktionsverlauf des Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

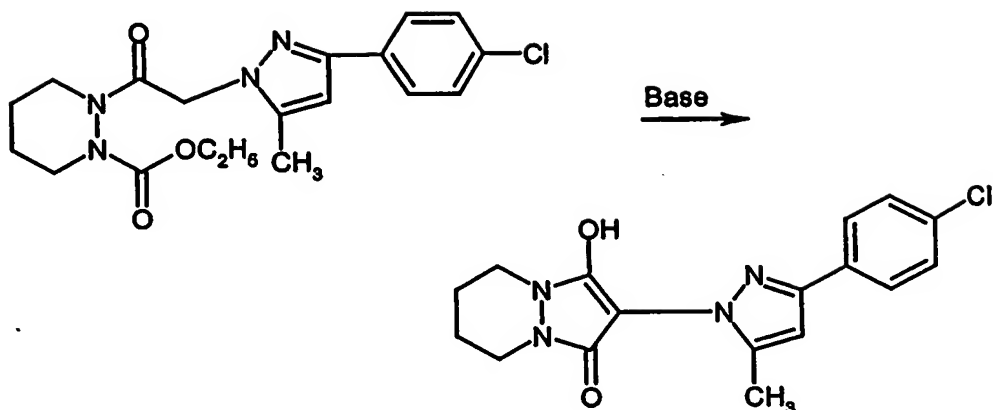
- 40 -



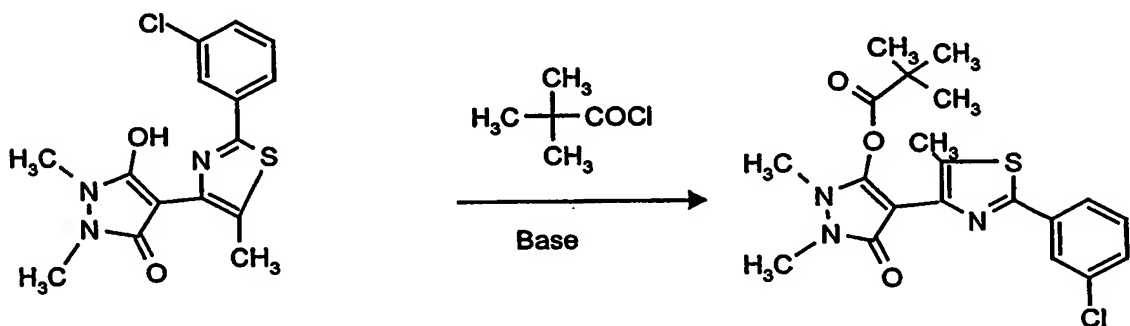
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A-β) Hexahydropyridazin und 4-[2-(4-Chlorphenyl)-5-methyl]-thiazolyl-malonsäuredimethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



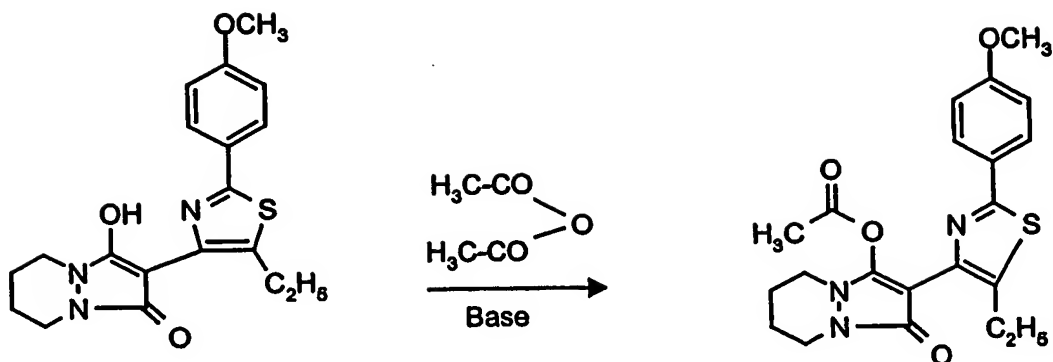
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren H (γ) 1-Ethoxy-carbonyl-2-[1-(3-(4-Chlorphenyl)-5-methyl)-pyrazolylmethyl]-hexahydropyridazin als Edukt, so kann der Reaktionsverlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



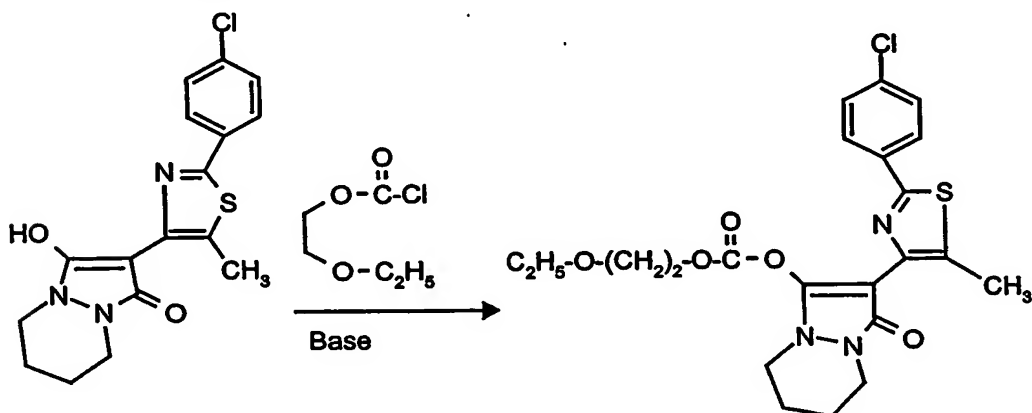
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Bα) 4-[4-(5-Methyl-2-(3-chlorophenyl)-thiazolyl)-1,2-dimethylpyrazolidin-3,5-dion] und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



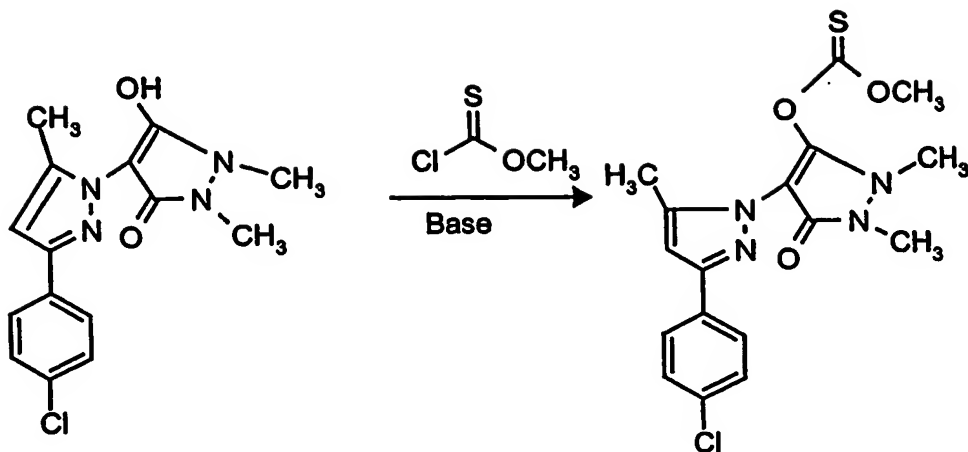
Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Bβ) 4-[4-(5-Ethyl-2-(4-methoxyphenyl))-thiazolyl]-1,2-tetramethylenpyrazolidin-3,5-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (C) 4-[4-(5-Methyl-2-(4-chlor-phenyl))-thiazolyl]-1,2-tetramethylen-pyrazolidin-3,5-dion und Chlorameisensäure-ethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsge-  
mäßigen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

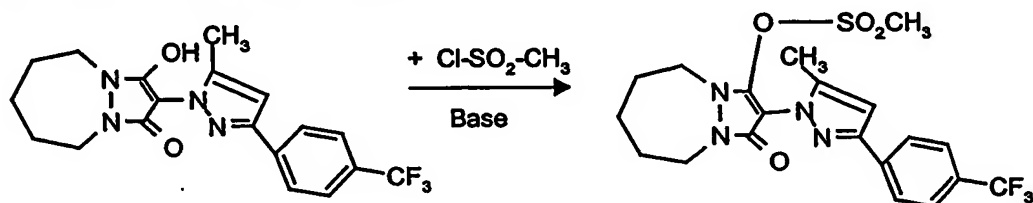


Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), 4-[1-(5-Methyl-3-(4-chlor-phenyl))-pyrazolyl]-1,2-dimethyl-pyrazolidin-3,5-dion und Chlormonothioameisen-säuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgender-  
maßen wiedergegeben werden:



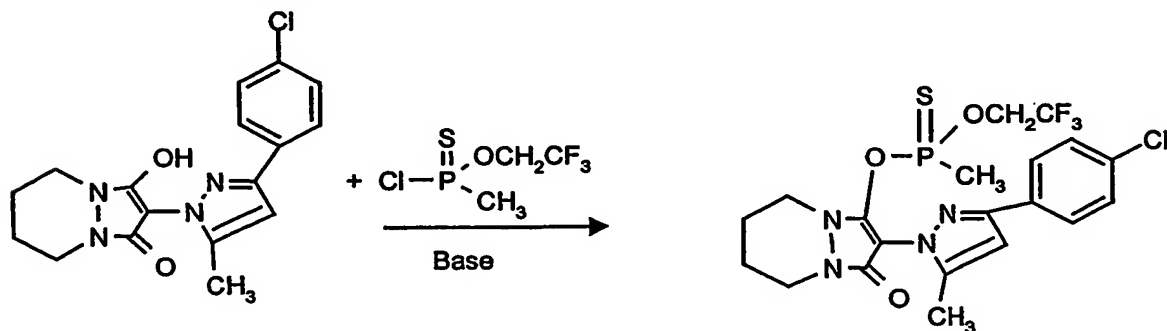
Verwendet man gemäß Verfahren (E) 4-[1-(5-Methyl-3-(4-trifluormethyl-phenyl))-pyrazolyl]-1,2-pentamethylen-pyrazolidin-3,5-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5



Verwendet man gemäß Verfahren (F) 4-[1-(5-Methyl-3-(4-chlor-phenyl))-pyrazolyl]-1,2-tetramethylen-pyrazolidin-3,5-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

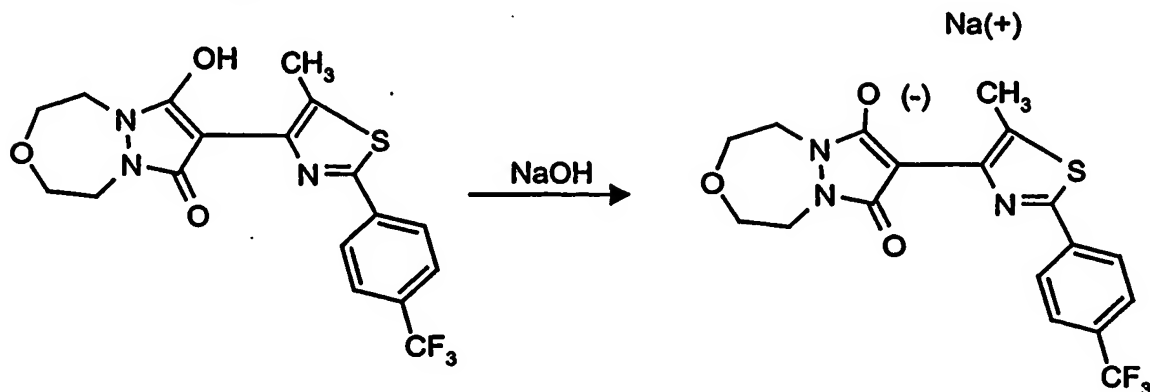
10



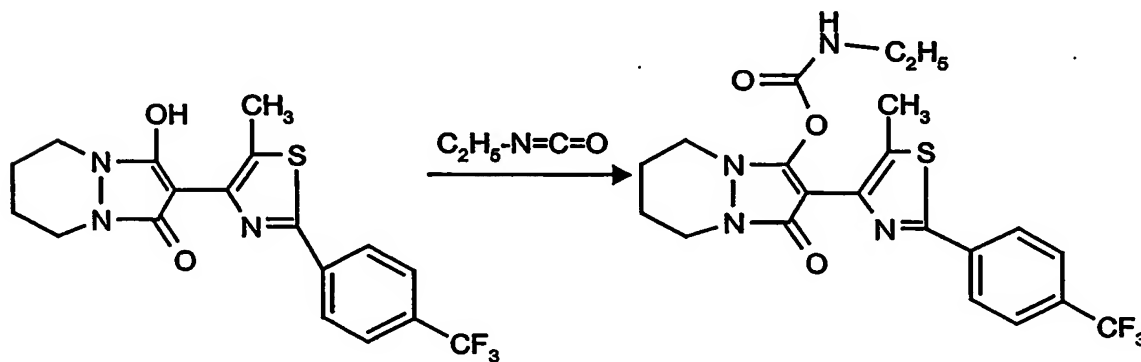
Verwendet man gemäß Verfahren (G) 4-[4-(5-Methyl-2-(4-trifluormethyl-phenyl))-thiazolyl]-1,2-ethyloxamethyl-pyrazolidin-3,5-dion und NaOH als Komponenten, so



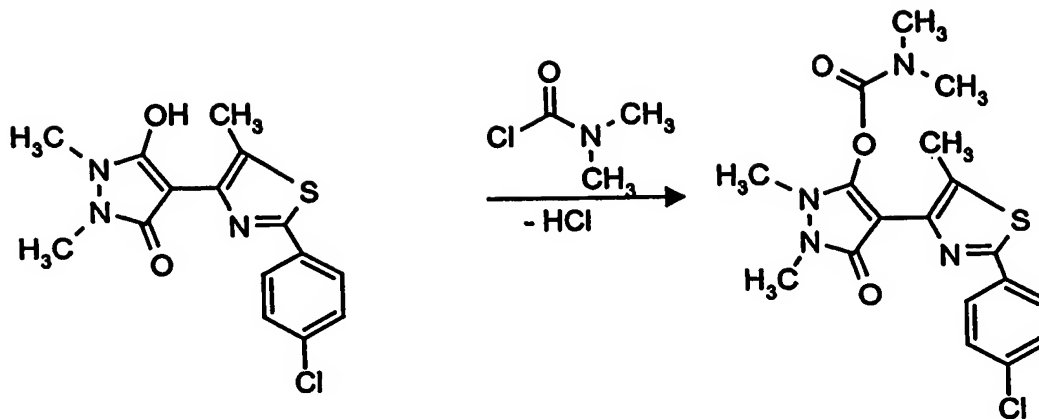
kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



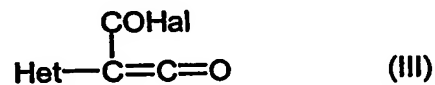
Verwendet man gemäß Verfahren (Hα) 4-[4-(5-Methyl-2-(4-trifluormethyl-phenyl))-thiazolyl]-1,2-tetramethylen-pyrazolidin-3,5-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (Hß) 3-[4-(5-Methyl-2-(4-chlor-phenyl))-thiazolyl]-1,2-dimethyl-pyrazolidin-3,5-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



Die bei den obigen Verfahren (A- $\alpha$ ) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (III) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975, WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/36868 und DE 1 945 703). So erhält man z.B. die Verbindungen der Formel (III)



in welcher

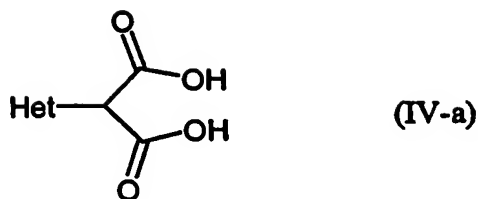
Het die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor oder Brom steht,

wenn man

substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (IV-a)

- 46 -



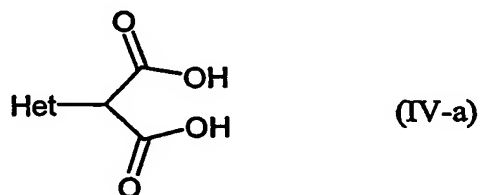
in welcher

5     Het     die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z.B. Pyridin oder Triethylamin, umgesetzt.

10  
15     Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (IV-a) sind neu. Sie lassen sich in einfacher Weise nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff, EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243, WO 97/01535, WO 97/36868 und WO 98/05638).

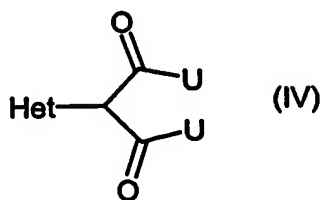
So erhält man Phenylmalonsäuren der Formel (IV-a)



in welcher

Het     die oben angegebene Bedeutung hat,

wenn man Phenylmalonsäureester der Formel (IV)



5

in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

10

U für  $\text{OR}^8$

und

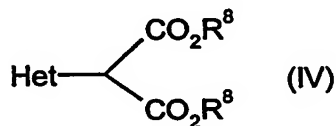
$\text{R}^8$  für Alkyl steht,

15

zunächst in Gegenwart einer Base und einem Lösungsmittel verseift und anschließend vorsichtig ansäuert (EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243).

Die Malonsäureester der Formel (IV) mit  $\text{U} = \text{OR}^8$

20



in welcher

25

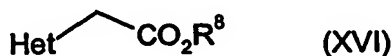
Het und  $\text{R}^8$  die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu mit Ausnahme von (1,3,5-Trimethyl-1H-pyrazolyl)-malonsäurediethylester und [1-(2,4-Dinitrophenyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl]malonsäurediethylester (Alberola et. al., Anales de Quimica, Serie C: Quimica Organica y Bioquimica, 83, 55-61, 1987).

5

Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986), Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff., WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868, WO 98/05638 und WO 99/47525) aus Hetarylessigsäureestern der Formel (XVI)

10



in welcher

15

Het und  $\text{R}^8$  die oben genannte Bedeutung haben,

darstellen.

20

Die Hetarylsäureester der Formel (XVI) sind teilweise käuflich, teilweise bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen

25

- a) Thiazolylessigsäureester: C.S. Rooney et al. J. Med. Chem. 26, 700-714 (1983); EP-A-368 592; M.S. Malamas et al. J. Med. Chem. 39, 237-246 (1996); J. L. Collins et al. J. Med. Chem. 41, 5037-5054 (1998); NL-A-66 14 130;
- b) Oxazolylessigsäureester: K. Meguro et al., Chem. Pharm. Bull. 34, 2840-2851 (1986), M. Sehi et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 4435-4440 (1988), Malmas et al., J. Med. Chem. 39, 237-245 (1996), EP 0 177 353 A2, WO 87/03 807,

WO 95/18 125, B. Hulin, J. Med. Chem. 35, 1853-1864 (1992), EP 0 389 699 A1.

5 c) Die N-Pyrazolylessigsäureester der Formel (XVI) sind bekannt (DE-A 10 152 005). Sie sind nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellbar (Nam, N.L. et. al, Chemistry of Heterocyclic Compounds 34, 382, (1998); L.K. Kulihova, L.V. Cherksova, Khimiko-Farmateseyticheskii Zhurnal, 8, 18-21, (1974)).

10 d) Die C-Pyrazolylessigsäureester der Formel (XVI) sind teilweise käuflich, teilweise bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (US-Patent No. 4,146,721, JP-A-48 028 914, DE-A-1 946 370).

15 Die für das erfindungsgemäße Verfahren (A- $\alpha$ ) und (A- $\beta$ ) als Ausgangsstoffe benötigten Hydrazine der Formel (II)



(II)

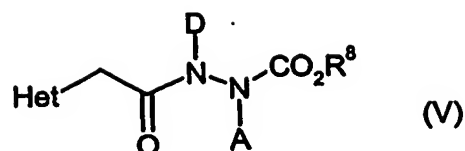
in welcher

20 A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

25 sind teilweise käuflich, teilweise aus der eingangs zitierten Literatur bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. 585, 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C. Ferri, Seite 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925); Chem. Ber. 98, 2551 (1965), EP-A-508 126, WO 92/16510, WO 99/47 525, WO 01/17 972).

30 Die für das erfindungsgemäße Verfahren (A- $\gamma$ ) benötigten Verbindungen der Formel (V)

- 50 -

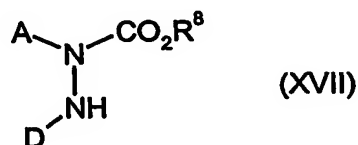


in welcher

5 A, D, Het und  $\text{R}^8$  die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu.

10 Man erhält die Hetarylcarbazate der Formel (V) beispielsweise, wenn man Carbazate der Formel (XVII)

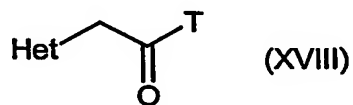


in welcher

15

A,  $\text{R}^8$  und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Hetarylessigsäurederivaten der Formel (XVIII)



20

in welcher

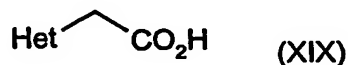
Het die oben angegebene Bedeutung hat und

5 T für eine durch Carbonsäureaktivierungsreagenzien wie Carbonyldiimidazol, Carbonyldiimide (wie z.B. Dicyclohexylcarbonyldiimid), Phosphorylierungsreagenzien (wie z.B. POCl<sub>3</sub>, BOP-Cl), Halogenierungsmittel z.B. Thionylchlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Chlorameisensäureester eingeführte Abgangsgruppe oder OR<sup>8</sup> steht, in welcher R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

nach allgemein bekannten Methoden der organischen Chemie umgesetzt.

10 Die Verbindungen der Formel (XVIII) sind teilweise neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren und wie aus den Herstellungsbeispielen ersichtlich darstellen (s. z.B. H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, S. 467-469 (1952)).

15 Man erhält die Verbindungen der Formel (XVIII) beispielsweise, indem man substituierte Hetarylessigsäuren der Formel (XIX)



in welcher

20

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

25

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid), Phosphonylierungsreagenzien wie (z.B. POCl<sub>3</sub>, BOP-Cl), Carbonyldiimidazol, Carbonyldiimide (z.B. Dicyclohexylcarbonyldiimid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenechlorid oder Ethern, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umgesetzt.

30



Die Hetarylessigsäuren der Formel (XIX) sind teilweise käuflich, teilweise bekannt oder lassen sich nach den im Prinzip bekannten Verfahren, die auch zur Herstellung der Verbindungen der Formel (XVI) genannt wurden, herstellen.

5

Die Carbazate der Formel (XVII) sind teilweise käufliche und teilweise bekannte Verbindungen oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren der organischen Chemie herstellen.

10

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (VI) Carbonsäureanhydride der Formel (VII), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (VIII), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (IX), Sulfonsäurechloride der Formel (X), Phosphorverbindungen der Formel (XI) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XII) und (XIII) und Isocyanate der Formel (XIV) und Carbamidsäurechloride der Formel (XV) sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen bzw. Anorganischen Chemie.

15

20

Die Verbindungen der Formeln (II), (XVI), (XVII) und (XIX), sind teilweise käuflich, teilweise bekannt und/oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren (A- $\alpha$ ) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Hydrazine der Formel (II) oder Salze dieser Verbindungen mit Ketensäurehalogeniden der Formel (III) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

30

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A- $\alpha$ ) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Mesitylen,

Chlorbenzol und Dichlorbenzol, Toluol, Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether, Diglykoldimethylether und Diphenylethan, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon.

5

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (A- $\alpha$ ) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

10

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (A- $\alpha$ ) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.

20

25

Das erfindungsgemäße Verfahren (A- $\alpha$ ) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A- $\alpha$ ) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (II) und (III), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im Allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

30

Das Verfahren (A- $\beta$ ) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Hydrazine der Formel (II) oder Salze dieser Verbindung, in welcher A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Malonsäurederivaten der Formel (IV), in welcher Het und R<sup>8</sup>

die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base einer Kondensation unterwirft.

5 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A-β) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diphenylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

10 Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-β) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

25 Verwendbar sind auch tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

30 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allge-

meinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 280°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 180°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A-β) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-β) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (II) und (IV) im Allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 mol) zu verwenden.

Das Verfahren (A-γ) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (V), in welcher A, D, Het und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A-γ) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-γ) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin

können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A- $\gamma$ ) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren (A- $\gamma$ ) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

15

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A- $\gamma$ ) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (V) und die deprotonierenden Basen im Allgemeinen in etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

20

Das Verfahren (B- $\alpha$ ) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (VI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

25

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B- $\alpha$ ) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid,

30

Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zulässt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

5 Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B- $\alpha$ ) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwend-  
bar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO),  
Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Di-  
methyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid,  
außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kalium-  
10 carbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und  
Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B- $\alpha$ )  
innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei  
15 Temperaturen zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $+150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$ .

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B- $\alpha$ ) werden die Aus-  
gangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel  
(VI) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist  
20 jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis  
zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B- $\beta$ ) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der For-  
meln (I-1-a) bis (I-4-a) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VII) gegebenenfalls  
25 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines  
Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B- $\beta$ ) vor-  
zugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Ver-  
wendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann  
30

auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

5 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (B-β) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

10 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

15 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B-β) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (VII) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

20 Im allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

25 Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolester der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

30 Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Cal-

ciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

5 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethioleestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-  
10 Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

15 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangs-  
25 stoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (VIII) im allgemeinen jeweils in annähernd äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, dass  
30 man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.



Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils mit Verbindungen der Formel (IX) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (D) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (IX) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Nitrile, Ester, Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-4-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (X) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

5

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a) bis (I-4-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (X) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

10

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Nitrile, Ester, Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

15

Vorzugsweise werden Acetonitril, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

20

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-4-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

25

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel

(XI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt.

5 Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-4-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-4-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XI) bei Temperaturen zwischen  $-40^{\circ}\text{C}$  und  $150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $-10$  und  $110^{\circ}\text{C}$  um.

10 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

15 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

20 Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

25

30 Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XII) oder Aminen der Formel (XIII), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

10

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $50^{\circ}\text{C}$ .

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils (H- $\alpha$ ) mit Verbindungen der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (H- $\beta$ ) mit Verbindungen der Formel (XV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

20

Bei Herstellungsverfahren (H- $\alpha$ ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XIV) bei 0 bis  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei 20 bis  $50^{\circ}\text{C}$  um.

25

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

30

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (H-β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XV) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

- 5 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Nitrile, Ester, Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

10 Vorzugsweise werden Acetonitril, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

- 15 Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-4-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

20

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

- 25 Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblütoxität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes und zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, in Gärten und Freizeiteinrichtungen, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie
- 30

sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

5 Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

10 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp..

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

15 Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

20 Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

25 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp..

30 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*,  
5 *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus*  
*ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*,  
*Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon*  
*humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix*  
*cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata*  
10 *lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*,  
*Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella*  
*xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp.,  
15 *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp.,  
*Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera*  
spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta*  
*nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea*  
*pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*,  
20 *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*,  
*Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*,  
*Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*,  
25 *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes*  
*chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,  
*Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,  
*Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp.,  
*Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus*  
30 *hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp.,

Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

5 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

10 Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp..

15 Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

20 Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

25 Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie



lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

5 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützba- ren oder nicht schützba- ren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie 15 Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

20 Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen, Injizieren und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

25 Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

**Fungizide:**

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

5

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyritione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

10

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

15

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Fumecyclox,

20

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

25

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

30

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

5 Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthin,

10

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

15

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

20

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

25

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

30

OK-8705,

OK-8801,

 $\alpha$ -(1,1-Dimethylethyl)- $\beta$ -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,5  $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

(5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,

(E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,

{2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester

15 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,

1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,

1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,

1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,

20 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,

1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,

1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,

2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,

2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,

25 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,

2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,

2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,

2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,

30 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,

- 2-Aminobutan,  
 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,  
 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,  
 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyantomethyl)-acetamid,  
 5 2-Phenylphenol(OPP),  
 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,  
 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,  
 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,  
 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,  
 10 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,  
 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,  
 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,  
 8-Hydroxychinolinsulfat,  
 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,  
 15 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,  
 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,  
 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-  
 hydrochlorid,  
 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,  
 20 Kaliumhydrogencarbonat,  
 Methantetrathiol-Natriumsalz,  
 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,  
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,  
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,  
 25 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.  
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,  
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,  
 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,  
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,  
 30 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,  
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,

N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamid,  
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,  
N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,  
N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,  
5 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,  
O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,  
S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,  
spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,  
4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

**Bakterizide:**

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,  
Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam,  
15 Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

**Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acequinocyl, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb,  
20 Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541,  
Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis,  
Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb,  
25 Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin,  
Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin,  
Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap,  
30 Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron,  
Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-



Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

5 Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dinetofuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

10 Eflusilanate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopffhora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethiprole, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

15 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocab, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenthion,, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocylthrin, Flucycloxuron, Flucylthrin, Flufenoxuron, Flumethrin, Flupyrzofos, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiatzate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

20

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

25

Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

30

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl,

Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin,  
Milbemycin, Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

5

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

10

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,  
Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,  
Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat,  
Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion,  
Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

15

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

20

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron,  
Tefluthrin, Temephos, Temiviphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-  
cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam  
hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,  
Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon,  
Triflumuron, Trimethacarb,

25

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

30

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylat

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

5

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin

2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol

10

2-(Acetyloxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion

2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid

3-Methylphenyl-propylcarbamate

4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol

15

4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon

4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon

20

Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoessäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

25

Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamate

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

30

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N''-nitro-guanidin

N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-  
propoxy]-benzol

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren Safenern bzw. Semichemicals ist möglich.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit Hemmstoffen vorliegen, die einen Abbau des Wirkstoffes nach Anwendung in der Umgebung der Pflanze, auf der  
20 Oberfläche von Pflanzenteilen oder in pflanzlichen Geweben vermindern.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise  
25 zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

- 5 Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene
- 10 Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.
- 15 Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.
- 20 Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandsmengen und/oder Erweiterungen des
- 25 Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungs-
- 30 wert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen).

Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp..

5 Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp..

10 Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

20 Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp..

25 Aus der Unterklasse der Acari, (Acarina) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Railletia* spp.,  
30 *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..



Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt

oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

5 Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

10 Käfer wie  
Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec.  
15 Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

20 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus.

25 Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

30

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

5 Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

10 Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

15 Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

20 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

25 Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

30 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise  $\alpha$ -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vor-

zugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

5 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

10 Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend  
15 aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes  
20 verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich  
25 bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches  
30 Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung

**Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.**

**5 Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).**

**10 Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.**

**15 Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.**

**20 Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.**

**Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.**

**25 Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.**

**30 Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.**

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid, Triflumuron, Chlothianidin, Spinosad, Tefluthrin,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorphia (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorphia (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinnschlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnschlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinnsfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinns-halogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

2-*tert.*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolyfluanid und Azole wie



Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

5

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb, Fe-chelate;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

10

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

15

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

20

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

25

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

30

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trock-

nende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

5 Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie  
10 andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

15 Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien  
20 wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.

25 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* ssp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifera, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

5

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

10

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

15

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

20

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermea spp., Reticulitermes spp.

25

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

30

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus; Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysosoma pluvialis,

*Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

- 5 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

10

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

- 15 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

20

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Neonicotinoiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

25

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködem oder Köderstationen.

30

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch als Defoliant, Desiccant, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-im-

prägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

5 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-  
erzeugenden Mitteln.

10 Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-  
naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe,  
15 wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare  
Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

20 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse  
Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit,  
25 Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum-  
erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B.  
30 Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweiß-

hydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern („Safenern“) zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

25 Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

30 Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Bflubutamid, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim,



Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil(-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole,  
 Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben,  
 Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cini-  
 don(-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop  
 5 (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Clor-  
 ansulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron,  
 Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallylate, Dicamba,  
 Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat,  
 Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimetha-  
 metryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr,  
 Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulf-  
 uron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop  
 (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulf-  
 uron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (-sodium), Flufen-  
 acet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam,  
 15 Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil,  
 Flurpysulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-buto-  
 xypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide,  
 Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropyl-  
 ammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imaza-  
 methabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin,  
 Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin,  
 Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen,  
 Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metaza-  
 chlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor,  
 25 Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron,  
 Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb,  
 Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Para-  
 quat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Pico-  
 30 linafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluzol, Prometryn,  
 Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium),

Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

Für die Mischungen kommen weiterhin bekannte Safener in Frage, beispielsweise: AD-67, BAS-145138, Benoxacor, Cloquintocet (-mexyl), Cyometrinil, 2,4-D, DKA-24, Dichlormid, Dymron, Fencloirim, Fenchlorazol (-ethyl), Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen (-ethyl), MCPA, Mecoprop (-P), Mefenpyr (-diethyl), MG-191, Oxabetrinil, PPG-1292, R-29148.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

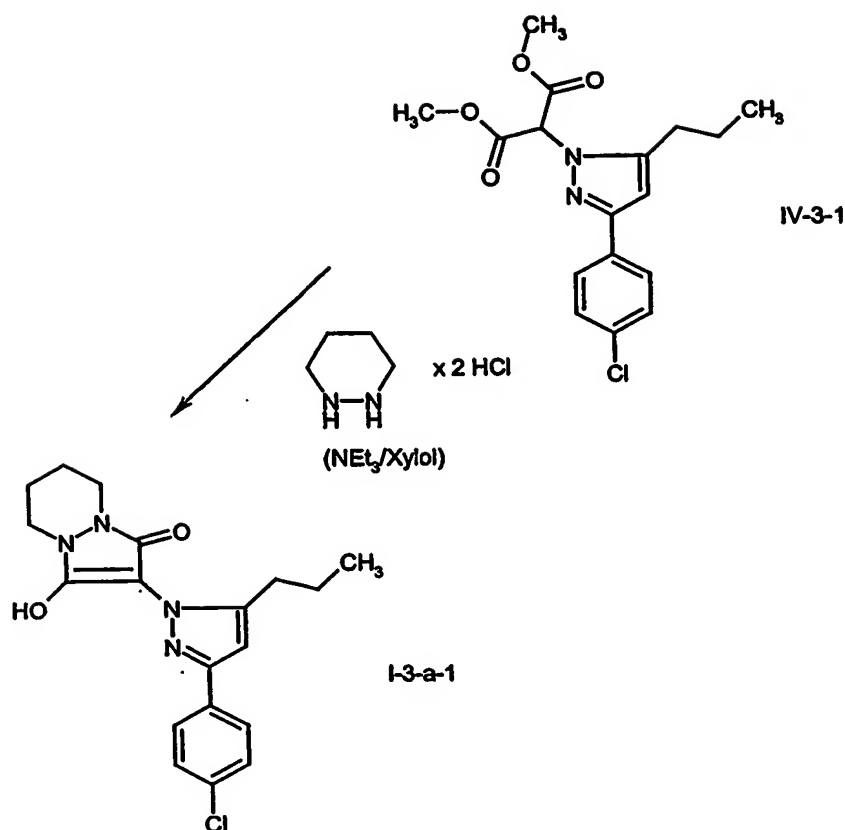
Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden einge-  
arbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

5

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

**Herstellungsbeispiele****Beispiel I-3-a-1****1. Beispiel (IV-3-1)**

108 mg (4,2 mmol) Natriumhydrid wird in trockenem Toluol vorgelegt, auf 100°C erwärmt, 784 mg (2,7 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel XXIV-A-3 (DE-A-10 152 005) in 724 mg (8 mmol) Dimethylcarbonat aufgenommen und addiert. Anschließend 1,5 h unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt auf 0°C, Methanol langsam zugetropf und das Gemisch im Vakuum eingengt. Der Rotationsrückstand wird in 10 %iger Ammoniumchloridlösung aufgenommen und mit Toluol extrahiert. Die Toluolphase wird getrocknet, eingengt und über 300 ml Kieselgel KG 60 mit Cyclohexan/Essigester 10:1 chromatographiert.

Ausbeute: 620 mg (64 %, 98 %ig HPLC)

2. Beispiel (I-3-a-1)

- 5 Die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel (IV-3-1) (50 mg, 0,14 mmol), Hexahydropyrazin x 2 HCL (23 mg, 0,14 mmol) und Triethylamin (29 mg, 0,29 mmol) werden in 25 ml Xylol über Nacht unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Rückfluss geführt. Das Gemisch im Vakuum eingeengt, in Methylenchlorid aufgenommen und mit verdünnter HCl extrahiert, die organische Phase getrocknet, im Vakuum eingeengt: 45 mg. Anschließend erfolgte eine Trennung am Chromatotron mit den Eluenten Cyclohexan/Essigester = 10:1 bis 1:1.

Ausbeute: 18 mg (34 %)

- 15 Fp.: 83-86°C.

**Anwendungsbeispiele**

**Beispiel A**

5      **Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten – Behandlung transgener Pflanzen**

Testinsekt:              **Diabrotica balteata – Larven im Boden**

Lösungsmittel:          **7 Gewichtsteile Aceton**

10      Emulgator:            **1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether**

15      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20      Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und läßt diese bei 20°C stehen.

25      Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

**Beispiel B**

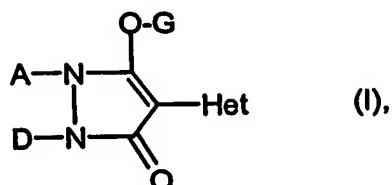
**Heliothis virescens – Test – Behandlung transgener Pflanzen**

- 5      Lösungsmittel:            7 Gewichtsteile Aceton  
Emulgator:                1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 15      Sojatriebe (*Glycine max*) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe *Heliothis virescens* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

**Patentansprüche****1. Verbindungen der Formel (I)**

in welcher

Het für jeweils gegebenenfalls substituiertes Thiazolyl (A), Oxazolyl (B) oder Pyrazolyl (C) steht,

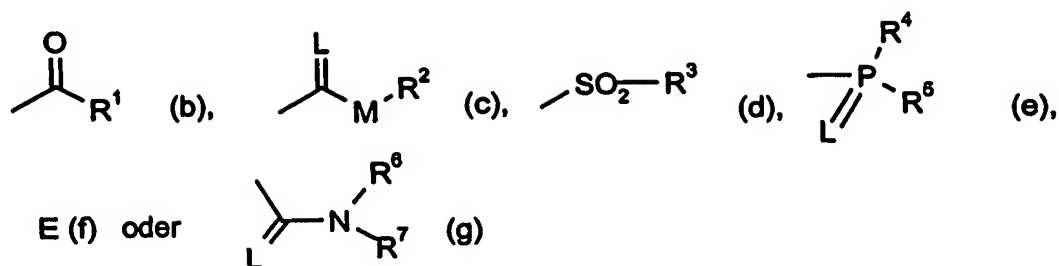
A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxyalkyl steht,

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A, D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppe





steht,

5 worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

15 **R<sup>1</sup>** für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,

20

**R<sup>2</sup>** für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

25

**R<sup>3</sup>** für Alkyl, Halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

$R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

5

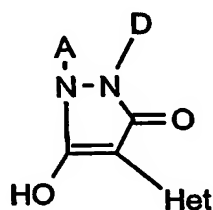
$R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

10

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von

15

- A) Verbindungen der Formel (I-1-a) bis (I-4-a)



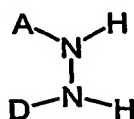
(I-1-a) bis (I-4-a)

in welcher

20

A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (II)



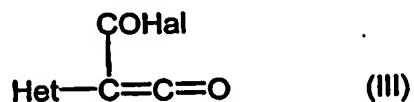
(X)

in welcher

25

A und D die oben angegebene Bedeutung haben,

α) mit Verbindungen der Formel (III)

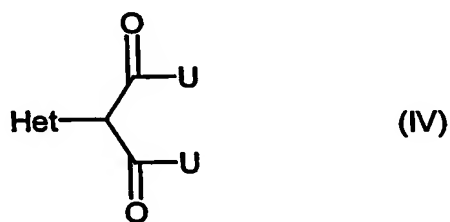


in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt, oder

β) mit Verbindungen der Formel (IV)



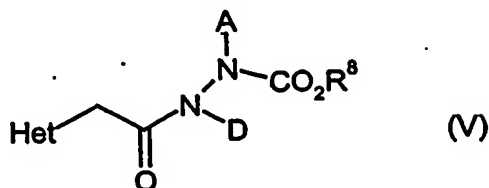
in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

und U für  $\text{O}-\text{R}^8$  mit  $\text{R}^8 = \text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$  steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt, oder

γ) mit Verbindungen der Formel (V)



**in welcher**

**A, D, Het und R<sup>8</sup>** die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

(B) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-4-b), in welchen A, D, R<sup>1</sup> und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

(α) mit Säurehalogeniden der Formel (VI)



**in welcher**

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

(ß) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VII)

5



in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

15

(C) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-4-c), in  
welchen A, D,  $R^2$ , M und Het die oben angegebenen Bedeutungen  
haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten  
Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben  
angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

20

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der  
Formel (VIII)



25

in welcher

$R^2$  und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

30

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebe-  
nenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt;

- (D) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-4-c), in welchen A, D, R<sup>2</sup>, M und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XI)



in welcher

M und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt

und

- (E) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-4-d), in welchen A, D, R<sup>3</sup> und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (X)



in welcher

$R^3$  die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

(F) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-4-e), in  
welchen A, D, L,  $R^4$ ,  $R^5$  und Het die oben angegebenen Bedeutungen  
haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a),  
in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XI)



in welcher

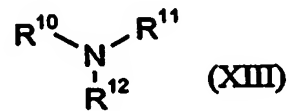
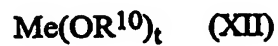
L,  $R^4$  und  $R^5$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebe-  
nenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

(G) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-4-f), in  
welchen A, D, E und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und  
Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XII) oder (XIII)



5

in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall

10

t für die Zahl 1 oder 2 und

$\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

(H) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-4-g), in welchen A, D, L,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

20

( $\alpha$ ) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIV)

25



in welcher

$\text{R}^6$  und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

30



gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt oder

(B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XV)

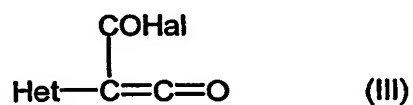


in welcher

L, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umgesetzt.

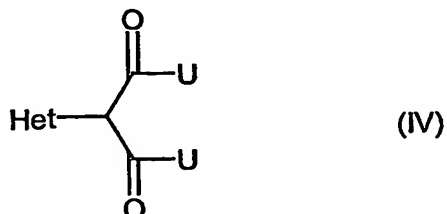
3. Verbindungen der Formel (III)



in welcher

Het und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben.

4. Verbindungen der Formel (IV)

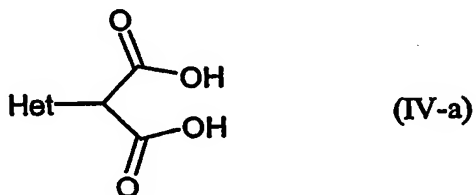


in welcher

Het und U die oben angegebenen Bedeutungen haben

- 5 mit Ausnahme von (1,3,5-Trimethyl-1H-pyrazolyl)-malonsäurediethylester und [1-(2,4-Dinitrophenyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl]malonsäurediethylester.

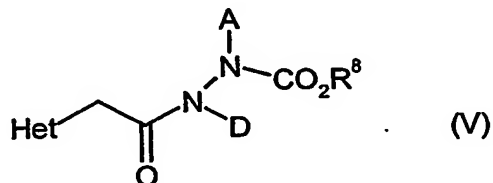
5. Verbindungen der Formel (IV-a)



in welcher

- 15 Het die oben angegebene Bedeutung hat, ausgenommen.

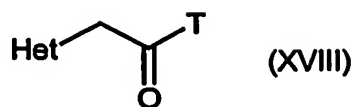
6. Verbindungen der Formel (V)



in welcher

- 25 A, D, Het und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben.

## 7. Verbindungen der Formel (XVIII)



5 in welcher

Het und T die oben angegebenen Bedeutungen haben.

10 8. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

15 9. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschten Pflanzenbewuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.

20 10. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs.

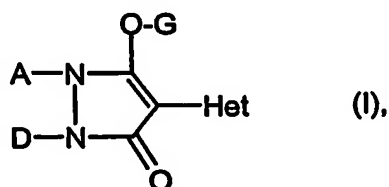
25 11. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

12. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden.

Hetarylsubstituierte Pyrazolidin-Derivate

**Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft hetarylsubstituierte Pyrazolidin-Derivate der Formel (I)



in welcher

Het, A, D und G die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**